

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2006 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02353478  
RECORDING PAPER

PUB. NO.: 62-270378 [JP 62270378 A]  
PUBLISHED: November 24, 1987 (19871124)  
INVENTOR(s): OTOMA TAKASHI  
SUMITA KATSUTOSHI  
YOKOTA NOBUYUKI  
APPLICANT(s): ASAHI GLASS CO LTD [000004] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 61-229947 [JP 86229947]  
FILED: September 30, 1986 (19860930)  
INTL CLASS: [4] B41M-005/00; D21H-005/00  
JAPIO CLASS: 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines); 15.3  
(FIBERS -- Paper & Pulp)  
JOURNAL: Section: M, Section No. 694, Vol. 12, No. 149, Pg. 132, May  
10, 1988 (19880510)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtain sharp high image quality having no blur, by providing a particle layer wherein a particle itself absorbs no ink but the ink is held between particles and a porous particle layer absorbing ink to the surface of paper.

CONSTITUTION: Particles directly contacted with paper have an average particle size of 0.05-200.mu.m and hold ink in the gaps of 0.01-100.mu.m therebetween and the apparent thickness of the layer formed by said particles is set to 5-300.mu.m. A porous particle layer has function absorbing the ink held between the particles of the lower layer to form a color and the porous particles thereof have an average pore size of 10-5,000 angstroms , a pore volume of 0.05-30cc/g and an average particle size of 0.1-50.mu.m and the apparent thickness of said layer is 1-75.mu.m. Both layers are formed on the surface of the paper by a method wherein a non-porous particle layer is preliminarily formed and, after drying, particles having pores are applied to said layer using PVA as a binder and pressure post-treatment is further applied to both layers.

?

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-270378

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月24日

B 41 M 5/00  
D 21 H 5/00B-6906-2H  
Z-7633-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 記録紙

⑯ 特 願 昭61-229947

⑰ 出 願 昭61(1986)9月30日

優先権主張 ⑱ 昭60(1985)10月1日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭60-216184

㉑ 発 明 者 音 馬 敏 横浜市保土ヶ谷区新井町229  
 ㉒ 発 明 者 簾 田 勝 俊 横浜市神奈川区三枚町543  
 ㉓ 発 明 者 横 田 信 行 横浜市港南区日野5-1125-409  
 ㉔ 出 願 人 旭 硝 子 株 式 会 社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
 ㉕ 代 理 人 弁 理 士 内 田 明 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

記 録 紙

## 2. 特許請求の範囲

(1) 紙面上に、粒子自体は実質的にインクを吸収せず、該粒子間にインクを保持する粒子層と、該層の上にインクを吸収する多孔質粒子層とを設けた記録紙。

(2) 実質的にインクを吸収しない粒子の平均粒径は0.05~200 μである特許請求の範囲(1)の記録紙。

(3) 実質的にインクを吸収しない粒子の平均粒径は0.1~100 μである特許請求の範囲(2)の記録紙。

(4) インクを保持する粒子間の間隙は0.01~100 μである特許請求の範囲(1)の記録紙。

(5) インクを保持する粒子間の間隙は0.1~30 μである特許請求の範囲(4)の記録紙。

(6) インクを保持する粒子層の見掛けの厚さは

5~300 μである特許請求の範囲(1)の記録紙。

(7) インクを保持する粒子層の見掛けの厚さは10~100 μである特許請求の範囲(6)の記録紙。

(8) インクを吸収する多孔質粒子は、平均細孔径10~5000 Å、細孔容積0.05~3.0 cc/g、平均粒子径0.1~50 μである特許請求の範囲(1)の記録紙。

(9) インクを吸収する多孔質粒子は、平均細孔径10~2000 Å、細孔容積0.2~2.5 cc/g、平均粒子径0.5~30 μである特許請求の範囲(8)の記録紙。

(10) インクを吸収する多孔質粒子層の見掛けの厚さは1~75 μである特許請求の範囲(1)の記録紙。

(11) インクを吸収する多孔質粒子層の見掛けの厚さは5~50 μである特許請求の範囲(10)の記録紙。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は記録紙、特に複層又は半連続層構造を塗布又は被覆層として有する高画質のインクジェットプリンター用の記録紙に係るものである。

## 〔従来技術〕

インクを用いて記録する記録用紙、特にインクジェットプリンター用紙は、紙の表面にシリカ系の多孔質微粉体がポリビニルアルコール等の水溶性高分子を結合剤として被覆され、かかる多孔質微粉体にインクを吸収せしめて発色するようになされている。

## 〔発明の解決しようとする問題点〕

しかしながら、従来この種記録紙にあっては、インクを吸収する多孔質微粉体が単に紙面上に結合剤によって被覆されており、しかもかかる微粉体はインクに接した場合、その全量を瞬時に吸収し得ず、いく分時間を要する。

この為、インク液滴は微粉体の並んだ粉体間

かる粒子は相互に適当な間隔と見掛け上の厚さを持たせることにより、粒子間の間隙にインクを保持することが可能となる。

かかる粒子の平均粒径は、 $0.05 \sim 200 \mu$  望ましくは  $0.1 \sim 100 \mu$  程度を採用するのが適当であり、平均粒径が前記範囲に満たない場合には粒子間の間隙が小さくなり過ぎ、インク液滴の保持力が高くなり過ぎ、後述する多孔質粒子へのインクの移動が遅くなったり、混合色を得る為この間隙でのインクの混合が不十分となる傾向を示し、逆に平均粒径が前記範囲を超える場合には、粒子間の間隙におけるインク液滴の保持力が弱く、紙の振動や重力によりこの粒子層内での好ましくない液滴の移動が生ずる恐れがあるので何れも好ましくない。

そしてこれら範囲のうち平均粒径が  $1 \sim 30 \mu$  を採用する場合には、前記の如き恐れがなく、所期状態を安定して得られるので特に好ましい。

又、これら粒子によって生ずる粒子間の間隙は  $0.01 \sim 100 \mu$  を採用するのが適当である。か

をかなり広範囲に拡がり、その拡がりが増えるにつれて程薄い色になり易いと共に、不必要に拡がる結果、全体の色がそれだけ薄くなることから鮮明度が低くなったり、色ムラやにじみが生じ易い欠点があった。

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者はかかる従来法が有する欠点を排除し、鮮明でにじみのない高画質を得ることのできる記録紙を得ることに目的として種々研究、検討した結果、インク液滴の不必要な拡がりを極力抑え、しかも必要量のインク液滴を確実に多孔質粒子内に吸収せしめるように成すことにより前記目的を達成し得ることを見出した。

かくして本発明は、紙面上に、粒子自体は実質的にインクを吸収せず、該粒子間にインクを保持する粒子層と、該層の上にインクを吸収する多孔質粒子層とを設けた記録紙を提供するにある。

本発明において、紙と直接接する粒子としては実質的にインクを吸収しない粒子であり、か

かる間隙の範囲が前記範囲に満たない場合及び前記範囲を超える場合には、夫々前記粒子径の所で述べた不都合が生ずる恐れがあるので何れも好ましくない。

そしてこれら範囲のうち、粒子間の間隙が  $0.1 \sim 30 \mu$  を採用する場合には、前記の如き恐れがなく、所期状態を安定して得られるので特に好ましい。

このような粒子間隙を実際に現出する手段としては例えば、PVA等の有機系バインダーやシリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾルなどの金属酸化物ゾルを用いて塗布する方法、又は併用する方法、コーティング後カレンダーロール等によって加圧して次に述べる厚みや粒子間間隙の大きさを調節する方法を採用することができる。

又、かかる粒子によって形成される層の見掛けの厚さは  $5 \sim 300 \mu$  望ましくは  $10 \sim 100 \mu$  を採用するのが適当である。層の見掛けの厚さが前記範囲に満たない場合にはこの層におけるイ

シク保持容量が小さく、インクの紙への浸透が増大するため好ましくなく、逆に前記範囲を超える場合には、不必要なコーティング層が増え、紙とコーティング材との付着力が小さくなってコーティング層の脱落が生ずる恐れがあるので何れも好ましくない。

そして、これら範囲のうち20~50 $\mu$ を採用する場合には各種のインクドット密度にインク保持容量の点で対応出来、PVAや金属酸化物ゾル等を適宜使用することにより、紙との密着性がよい被覆層が得られるので特に好ましい。

かくして、このような層を紙面上に形成せしめ、次いでこの層の上にインクを吸収する多孔質粒子層が設けられる。

かかる多孔質粒子層は、前述した下層粒子間の間隙に保持されたインクを毛細管現象により吸収して発色を行なわしめるものである。このため、かかる多孔質粒子としては、平均細孔径10~5000 $\mu$ 、細孔容積0.05~3.0cc/g、平均粒子径0.1~50 $\mu$ 望ましくは平均細孔径10~2000

た粒子層が生ずることとなったり、層全体にインクが薄く拡がるためインク濃度が低下することとなる恐れがあるので何れも好ましくない。

そしてこれら範囲のうち、10~30 $\mu$ を採用する場合には前記の欠点の発生が全くなく特に好ましい。

実際、紙面上にこれら両層を形成せしめる手段としては、例えば無細孔粒子層を前記の方法で予め作成しておき、乾燥後又は半乾燥後に細孔を有する粒子をPVAや前記金属酸化物ゾル等を結合剤として前述の方法によって塗布したり、更に加圧後処理を行なう等の方法を採用し得る。尚、無細孔さうの粒子間間隙の平均大きさは有細孔層の平均細孔径よりも小さく、好ましくは前者の2/3~1/100特に1/2~1/50が好ましい。これを逸脱する場合には発色層へのインクの吸収が遅くなったり、十分に吸収されなかったりする恐れがある。

かくして本発明による記録紙は、プリンターノズルから紙面に打込まれたインク液滴は、先

A、細孔容積0.2~2.5cc/g、平均粒子径0.5~30 $\mu$ を採用するのが適当である。

これら諸物性が前記範囲を逸脱する場合には、インク吸収速度が小さかったり、鮮明なドットが得られなかったり、複層コーティング後に粒子の脱落が生じたり、インクドットが無細孔層へ急速に浸透しない等の恐れがあるので好ましくない。

そしてこれら諸物性のうち平均細孔径100~500 $\mu$ 、細孔容積1.0~2.0cc/g、平均粒子径1~10 $\mu$ を採用する場合には、前記の欠点が生ずる恐れが全くないので特に好ましい。

又、このような多孔質粒子によって形成される層の見掛け厚さは1~75 $\mu$ 望ましくは5~50 $\mu$ を採用するのが適当である。層の見掛けの厚さが前記範囲に満たない場合には発色層が少ないためインクドットの色濃度が低くなったり、インク保持層にインクが残留することとなり、逆に前記範囲を超える場合にはインクを吸収して発色する層の上にインクを吸収し得なかつ

づ下層に形成された粒子間の間隙に保持され、しかもそのインクは不必要に流動拡がりを生ぜず保持され、次いで上層を形成する多孔質粒子中に毛細管現象により急速に吸収され、十分な発色とこれに伴ない色ムラやにじみを生ぜず高画質を得ることが可能となる。

更に、中間色が必要な場合には、例えば二種類のインクを同一箇所に滴下することにより、下層を形成する粒子間の間隙において液状態で混合されて後上層粒子に吸収される為、混合色の発色には極めて有利となる利点がある。

本発明に用いられる実質的にインクを吸収しない粒子及びインクを吸収する多孔質粒子の材質は、何れも例えばシリカ、シリカアルミナ、アルミナ、シリカボリア、シリカマグネシア等を適宜用いることができる。

#### [実施例]

容量5 $\mu$ lのステンレス製ビーカーに濃度16%の硫酸1 $\mu$ lを入れ、よく攪拌しつつ、別に調製した3号水硝子の希釈液(SiO<sub>2</sub>濃度約7%)を

滴下し、混合液のpHを3.0とした。そのまま攪拌を続け、ゲル化後も引続き約30分間攪拌した。次いで6Nアンモニア水を滴下してpHを7.5とした。ホスラリーを噴霧乾燥機を用いて造粒し、粒径が30~120 $\mu$ に分布するほぼ球形の粒子を得た。これを1%炭酸アンモニウム溶液を用いてブフナー漏斗上で繰返し洗浄して $\text{Na}^+$ と $\text{SO}_4^{2-}$ を除去し、次いで350℃で2時間焼成した。次にこれを振動ボールミルを用いて1時間粉碎し、粒子径が0.5~25 $\mu$ に分布するシリカ粉末を得、これから1~12 $\mu$ を95%に含有するシリカ粉末を得た。平均粒子径は4.5 $\mu$ であった。細孔径は80~210 $\text{\AA}$ に分布し、平均細孔径は110 $\text{\AA}$ であり、細孔容積は1.1cc/gであった。次にこれの一部をるつぽにとり1100℃で5時間焼成した。

その結果実質的に細孔を有さないシリカ粒子を得、粒径は0.7~9 $\mu$ に95%以上存在し、平均粒子径は3.3 $\mu$ であった。これを再び振動ボールミルで粉碎し、粒径が0.2~5 $\mu$ に95%以

層部に少量のインクの残存乃至は痕跡が認められた。これらのことからインク液滴は一旦下層の粒子間に保持され、次いで発色性に優れた上層の多孔性シリカ粒子内部に移行したことが判明した。印字されたインクドットの色濃度をサクラマイクロデンストメーターPDM-5で測定した処1.56であり、ドットはほぼ円形であった。

#### 比較例

実施例の中実シリカの代りに、実施例で上層部被覆に用いた多孔性シリカを一部振動ボールミルで粉碎し、粒径が~0.2 $\mu$ に95%以上存在し、平均粒子径が2.1 $\mu$ であるシリカ粒子を用いて実施例と同様に下層部の被覆を行なった。上層部には実施例で上層部被覆に使用したと同一の多孔性シリカを被覆した。

この記録紙を用いて実施例と同様にインクドット印字を行なった処、インクはむしろ下層部に多く滞留し、インク色濃度はわずかに1.15であった。

上存在し、平均粒子径が2.1 $\mu$ であるシリカ粒子を得た。これらの2種の粉末を別々にシリカ/PVA=4/1で固形分濃度17%となるようなスラリーを調製した。

まず中実であるシリカから得た粘稠スラリーをベース紙上に塗布した。ほぼ乾燥した処で細孔を有するシリカから得た粘稠スラリーを被覆塗布し、次いでカレンダーロールで20kg/cm<sup>2</sup>圧力下でプレスした。乾燥器で充分乾燥後両層の厚みを電子顕微鏡で調べた処、設計値とほぼ等しい約20 $\mu$ と約10 $\mu$ であり、下層の粒子間間隙は0.2~1.4 $\mu$ であった。

本記録紙をキャノン社製インクジェットプリンターPJ300Sを用いて、キャノン社製インクIJ20Cマゼンタ色によりインクドット印字を行なった。インクドットの打込みを行なった瞬間は色濃度が低く、しばらくして高い濃度になることが観察された。電子顕微鏡によりドットの断面を観察した処、インクはほとんど上層部の多孔性シリカ部分に集中していた。又、下